

15 F 12
(13 A 31)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭35-16677

公告 昭 35.11.4 出願 昭 34.2.9 特願 昭 34-3659

優先権主張 1958.2.11 (アメリカ国)

発 明 者	アーサー、ケー、ダン ロップ	アメリカ合衆国カリフォルニア州バークレイ、グ ランド、ヴェー、ドライヴ 1615
同	ロバート、イー、ミ カー	アメリカ合衆国カリフォルニア州バークレイ、ア ミト、ドライヴ 1096
同	ジノ、ジェイ、ピエ ツティ	アメリカ合衆国カリフォルニア州エル、セリト、 タマルベイス、アヴェニウ 2309
出 願 人	エス、ウイ、デ、バ ターフシエ、ペトロ ウム、マーチャツビ	オランダ国ハーグ、カレル、ウアン、ピラント ラール 30
代理人 弁理士	川 原 田 幸	

(全 4 頁)

酸を含まざる過酸化水素水溶液の製造法

発明の詳細なる説明

本発明は新規にして有用なる方法による酸を含まざる過酸化水素水溶液の製造法に関する。

過酸化水素は、多くの工業的用途に於て、高度の製品純度を要求される。この高度の製品純度の要求に応ずるために、不純物は過酸化水素製造の際に除去されなければならない。例えば重硫酸塩溶液の電解により製造される過酸化水素は単に無機不純物を含有し比較的に精製も容易である。最近、特定の有機化合物の酸化による過酸化水素製造法が採用されるようになった。このような過酸化水素製造法の例として2-エチルアンスラキノンヒドロンの如きアンスラキノンヒドロノ類或はヒドラソベンゼンの如きアゾ置換芳香族炭化水素類或は通常に気体炭化水素類或はアルコール類特にイソプロピルアルコールの如き第2級アルコール類等の酸化がある。これらは次の特許その他に発表されている。即ちリードル外米特許第2158525号、ラコンブル米特許第2376257号、ハリス米特許第2479111号及びラスト英国特許第708339号である。これらの方法に於ては総て、有機不純物によつて汚染された過酸化水素が得られ、従つて精製の問題がより困難となつた。これらの有機不純物はかなり多量の有機酸特に低級脂肪族カルボン酸例えば蟻酸と酢酸を含有し、高純度の過酸化水素を製造するためには、これら有機酸を除去することが必要となる。

本発明によれば、酸を含有せざる過酸化水素溶液は、重炭酸塩の形状に於ける陰イオン交換樹脂と過酸化水素を接触させることにより製造される。酸除去の本方法は酸を完全に除去し而も過酸化水素の分解による損失を伴わないという利益を有する。

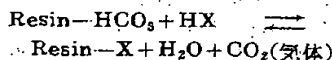
本発明の方法を実施するに当つては、陰イオン交換樹脂を使用することが必要であつて、この樹脂は、精製に採用される条件下に、過酸化水素の侵蝕に抵抗性を有しなくてはならない。普通水溶液から非イオン性酸を除去するためには、弱塩基性樹脂(第1級、第2級及び第3級アミン型樹脂)が使用されるが、本方法に於てはこれと異なる第4級アンモニウム塩型の強塩基性樹脂を使用することが好ましい。又カルボン酸の除去は強塩基性樹脂を以て完全に行わ

れる。本法に於て有利に使用される強塩基性樹脂の例は、米国特許第2591673号に記載されているように、クロロメチル化スチレン・ジビニルベンゼン共重合体のトリ・メチルアミンによるアミン化の生成物若しくは米国特許第2388253号の方法によつて造られる陰イオン交換樹脂である。

併しながらこれら強塩基性樹脂は逆離の塩基の形態にては使用することはできない。なぜならば高度のpHは精製中に好ましくない過酸化水素の分解を導くからである。本発明の方法は陰イオン交換樹脂を重炭酸塩の形態にて使用するからこの分解は回避される。

陰イオン交換樹脂の重炭酸塩は如何なる他の塩の形態よりも断然有利である。これらの塩は、過酸化水素の最大の安定度のために、必要な約8以下の望ましい範囲に過酸化水素のpHを容易に維持することができるばかりでなく、又過酸化水素の溶液に他の不純物の混入を避けることもできる。

この塩の使用によつて、過酸化水素中の酸不純物は重炭酸塩と交換されて、重炭酸塩は溶液中から二酸化炭素として除去される。正味の反応は、重炭酸塩の抑発性の二酸化炭素への変換と、過酸化物中の酸不純物の塩類に変換する変換であつて、この酸不純物の塩類は陰イオン交換樹脂の再生法に於て除去される。樹脂塩の反応は次の如くである。



この式に於てレジンは陰イオン交換樹脂を表わしXは除去される酸の陰イオン例えば蟻酸の場合に於ては H_2PO_4^- 或

はカルボン酸の場合には $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$ を表わす。ここでRは水素若しくは有機基、例えば低級アルキル基である。かくの如く交換は、生成物 HCO_3^- イオンの除去即ちガス状の二酸化炭素の放出を経て生成物 RCO_3^- イオンの除去を行い完全に行われる。過酸化水素溶液中に存在する唯一の生成物は水と非常に少量の CO_2 とである。これは、樹脂の他の塩の形態に於ては除去される酸に対して別の酸が残るのと対比的である。

過酸化水素のpHは過酸化水素の分解を制限するため8

と8との間に維持されることが望ましく、これはこの系に於て二酸化炭素の分圧を調整することにより、適当に行われる。かくの如く本方法の好ましい具体例に於ては、過酸化水素のpHを二酸化炭素により望ましい範囲に維持する。4~6.5のpHに於て操作することは特に有利である。ここにいうpHは流出する液流中にて測定されるもので、過酸化物の溶液中の真のpHであつて、これは、ザ・ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティの第79冊531頁(1957)に於てジェー・アール・コルクジンスキー等により示された如く過酸化水素に於けるガラス電極の測定値に補正を要するものである。このpHの調整には二酸化炭素のほんの少しの分圧が必要であるが、約25℃又はそれ以下の温度にて精製を行う時は、交換反応に於て生ずるCO₂にて普通充分である。併しながら普通には精製を行うに當り、好ましい程度に低い温度において操作を行う場合でも少量の二酸化炭素を添加することが望ましい、これは過酸化水素の損失を伴うpHの望ましくない上昇を防止するためであり樹脂を通る溶液の流れの中断或は樹脂に溶液の不均一の分布がある場合は、交換反応により発生するCO₂では、望ましい緩衝作用を維持するためには不充分であるからである。0.08Nの有機酸を含有する一種の塩含有の原料の例を採れば、40℃にて交換によつて発生するCO₂はpHを6.4に維持するが分圧約0.25気圧のCO₂の添加はpHを5.5に降下させる。

温度が上昇すると陰イオン交換樹脂の寿命は短縮されるから精製は80℃以下、特に都合良くは40℃以下にて行うことが望ましい。好ましい温度は過酸化水素の凝固点と約30℃との間であつて特に好ましいのは約10℃の25℃の間である。

過酸化水素溶液と陰イオン交換樹脂重炭酸塩と接触時間は広範囲に変えられる。過度に長い接触時間は、過酸化水素が樹脂を侵蝕して、処理され過酸化水素の容積に対する樹脂の寿命を望ましくなく短縮することである。併しながら酸不純物を充分に除去するためには比較的短い接触時間で充分であるから、勿論このことは避けられる。故に約10秒乃至1時間の範囲の時間が適当であつて、1/2~15分の時間がより好ましい。

精製するために、過酸化水素溶液を陰イオン交換樹脂重炭酸塩と種々の方法にて接触させることができる。一つの簡単な方法は樹脂塩と過酸化水素溶液とのスラリーを攪拌することである。この場合樹脂塩の約10~50重量部が溶液の100重量部に対して前記の時間使用され、次で溶液を傾瀉、炉過若くは遠心分離により樹脂と分離させる。その際pHは適当なCO₂の分圧を使用してスラリーの中にCO₂を泡立たせ適当な範囲に維持される。粒状若くは微粒子状にて陰イオン交換樹脂をベツトとして使用しこのベツトに精製すべき過酸化水素溶液を通すのが都合良い。溶液は上方若くは下方の流動によつて樹脂ベツトに接触させられる。二酸化炭素と過酸化水素の微霧の分解により時々放出される酸素はチャネリング現象を生じ易くその結果この操作を不充分にする傾向がある。これは二酸化炭素を溶解させるのに充分に圧力の下で操作を行うことにより減少さ

せることができる。この問題は樹脂表面上に比較的薄い流れに溶液を散布させるため、気体を使用して下方に流れる液流により樹脂ベツト上に溶液を散布させることにより完全に解決される。この気体は使用される条件下に於て不活性でなくてはならない。希望するpHを維持するための二酸化炭素の必要量は空気窒素等の如き分散気体と共に都合良く添加できる。別法としては、気体をベツトに通して流し去るに充分な下流する液体を使用し、その速さとして例えば1時間に150~210cm又はそれ以上なる溢注ベツト操作を、使用して良好な結果を得ることができる。二酸化炭素を添加しない同じような操作の方法は速い空間速度と連続操作を使用することによつても実施されるが、併し二酸化炭素を添加する方が更に有利である。

この方法に於ける酸の除去は必須的に定量的に行われて陰イオン交換樹脂を重炭酸塩の形状に於て使用することによりかなりはつきりした貫流点が存在する。樹脂能力の高度の利用率も亦実現できる。かくの如き貫流点に於て又はその直前に於て樹脂は再生され、何回でも循環して本発明の方法に使用されるから、本方法では樹脂の原価は大変低廉となる。

陰イオン交換樹脂は種々の方法にて再生できる。例えば再生は直接に重炭酸塩を造るように炭酸塩の溶液にて行われる。例えば重炭酸ナトリウムはこの方法の再生に適した塩である。別法として、樹脂は普通の方法にて塩基を以て処理され、遊離水酸化物の形態に変換し、次で希望する重炭酸塩を造るために炭酸の溶液、又はCO₂ガスを過度に溶解した水を以て洗滌される。併しながら一般的には炭酸ナトリウム溶液を以て疲勞した樹脂の再生を行い、次で炭酸塩を重炭酸樹脂塩に変えるためにCO₂と水とを以て洗滌することが好ましい、何故なら普通この方法によつてより完全な再生が得られるからである。

本法は不純にして且過酸化水素の如何なる濃度を有する過酸化水素溶液に於ても実施できる。併しながら90(重量)%濃度又はそれ以上の過酸化水素溶液については警戒しなくてはならない決定的な爆発の危険がある。それ故に本法は約50(重量)%以上でない過酸化水素溶液を用いることが望ましい。

本法は特に少量の即ち約0.5N以下好ましくは約0.01Nと0.1Nの間の酸不純物を含む過酸化水素の精製に有利できる。最も望ましいことは精製される過酸化水素溶液が過酸化水素を接触分解するイオン特に鉄イオン若くは他の重金属イオンを含まないこと若くは殆んど含まないことである。このようなイオンの除去は本発明の方法に使用される陰イオン交換樹脂の有効寿命を著しく延長する。この目的のために、陽イオン交換樹脂により過酸化水素溶液から金属イオンを除去する一つの方法が米国特許第2676923号に記載されているが他の適当な方法も亦用いられる。

実施例 1

トリメチル・ベンジル・アンモニウム・ポリ(スチレンージビニルベンゼン)陰イオン交換樹脂(20~50メツシュ)なるドゥエツクス1×7.5の二つの100mlの樹脂ベツト(2.5×21cm)から得られた結果は本法の効率を示し且その

変通性を示している。一つの樹脂ベッド即ちベッドAは5(重量)％の重炭酸ナトリウム溶液の700mlを以て、そして他のベッドは5(重量)％の炭酸ナトリウム溶液の約800mlを以て再生された。ベッドAの中をカルボン酸0.065Nなる不純な16(重量)％の過酸化水素水溶液が約20℃に於て1時間当り3ベッド容量の割合で通過させられた。液体は空気プラス5％のCO₂の流れにより、1時間当り850ベッド容量の割合にて膜状に粒子に分布された。同じ酸含有量の不純な21(重量)％の過酸化水素水溶液は他のベッドの中を40℃に於て1時間当り7.5ベッド容量の割合にて通過させられた。液体の分布は1時間当り600

ベッド容量の不活性気体又は空気の流により得られた。ベッドAは、ベッドの絶対能力の約83％が飽和されるまで、原料中の酸99％を除去し、この時に酸は充填筒を貫流して溶出液中に入りpHは5.8から原料のpHに落ちた。他の充填筒に於ては酸の除去は98％にしてベッドの貫流利用率は82％であつた。

実施例 2

高濃度の過酸化水素について、本発明の実施は遠隔操作により防禦物内から指揮して二つの実験を行つた。条件及び結果を表に示すならば下の如し。

過酸化水素 (重量)％		酢酸としての 規 定 度		流量比ベッド容量/ 時間		
原 料	生成物	原 料	生成物	原 料	空 気	CO ₂
70.87	70.40	0.007	0.000	8	525	30
	90.13					
90.34	90.63	0.011	0.000	8	375	30

使用される樹脂ベッドはドーウエックス1×7.5(20~50メッシュ)の100mlであつた。樹脂ベッドは各操業前に5(重量)％の炭酸ナトリウム溶液1lを以て新しく再生され、次いで樹脂を重炭酸塩の形状に変えるためにCO₂による洗滌を行つた。

実施例 3

過酢酸の如き全く弱い酸の除去は実施例1に使用されたのと同じような100mlベッドにて行われた。酢酸0.078N及び過酢酸0.029Nの30(重量)％過酸化水素水溶液がベッドを1時間当り9ベッド容量にて空気の1時間当り600ベッド容量の同時流と共に通過せしめられた。充填筒の溶出物の全酸含有量は0.002Nであり少くとも過酢酸の93％は除去されたことを示した。

実施例 4

芳香族化合物の酸化から誘導される粗製過酸化水素の精製に於て実施されるかもしれない芳香族カルボン酸即ち安息香酸の除去は本発明によつて効果的に行われる。30(重量)％過酸化水素に於ける安息香酸0.0202Nの溶液は重炭酸塩の形態に於けるドーウエックス1×7.5の100mlベッドを1時間当り8.4ベッド容量の割合にて通過させられた。1時間当り255ベッド容量の不活性気体の流体は樹脂上の液体の分布を確実にするために使用された。生成物は安息香酸に於て0.0001N以下であつて、その99.5％の除去されたことを示した。

実施例 5

無機酸の除去法はカルボン酸に加えてオルソ磷酸とピロ磷酸を含有する不純な40(重量)％の過酸化水素水溶液の処理に於て行われた。この処理は原料を室温に於て重炭酸塩の形態(20~50メッシュ)のドーウエックス1×7.5の1500mlベッド(6×65cm)を1時間当り6ベッド容量の割合にて通過せしめて行われた。ベッド上に於ける原料分布は1時間当り85ベッド容量の空気の流により得られた。この場合には外部からCO₂は添加されなかつた。充填筒の溶出物のpHは5.2であつた。原料の全磷酸含有量を処理法によつて1l中176から1mg以下に低下せしめ、磷酸の約99.5％の除去を示した。カルボン酸の含有量は0.123から0.0006Nに減少し又その99.5％の減少であつた。

実施例 6

重炭酸塩の形態に於けるドーウエックス1陰イオン交換樹脂を詰めた直径6.25inの72inのベッドを使用した。イソプロピルアルコールを分子状酸素により液相酸化し次に不反応のアルコールを水との共沸物として、又反応の副産物であるアセトンと共に蒸溜により追出して生成された粗製の過酸化水素溶液はこのベッドにより種々の操作の条件のもとに精製された。粗製の溶液は16％の過酸化水素を含有しカルボン酸に於て約0.08Nであつた。ベッドは溢流ベッドとしての操作及び添加気体の同時流による液体分布の両方により操作された。使用された条件及び得られた結果は次表により示される。

操作方法	流量比(a)原料/ 時間			規 定 度		貫流限界点 までの樹脂 能力の利用 率 %
	液 体	窒 素	CO ₂	原 料	生成物	
溢流ベッド	16	0	0	0.078	0.000	95
	33	0	0	0.081	0.000	89
気体分布を伴 つた時	26	0	25	0.079	0.000	87
	22	475	25	0.077	0.000	80

注 (a) 常温常圧にて計算された表面気体速度

前文から明かなる如く本発明の新規なる方法は種々に応用される。本発明は、前記実施例記載の如き特にカルボン酸、過カルボン酸及び無機酸の分離法に限定されるものではなく、これらの酸の除去法に限定せられるべきでなく、過カルボン酸よりも弱い2 pK 単位即ち酸度恒数 K_a に関する $pK (= -\log K_a)$ 単位で2以上でない酸を過酸化水素より除去する方法にも、好結果を以て採用される。前記に指摘した如く、脂肪族カルボン酸及び又は芳香族カルボン酸及び又は過カルボン酸として存在するこれらの酸の不純物は新規なる本方法により効果的に除去できるから、本発明は有機中間体の部分酸化により造られる過酸化水素の精製に於ては特に都合が良い又本発明は過酸化水素溶液を使用する作業工程に於てこのような不純物を含有する過酸化水素の精製にも効果的である。かくの如く、本発明は漂白又は他の目的のため、回収した過酸化水素漂白溶液を再使用する前に、この溶液から酸不純物を除去する経済的方法を提供するものである。

エポキシ化特に不飽和脂肪油若しくは脂肪酸のエポキシ化から回収される過剰の過酸化水素の精製法は本発明方法の別の有用なる応用である。

本発明は又安定剤が存在していると不利であるような応用面に於て、しばしば望まじきことは、過酸化物の使用直前に、過酸化水素から無機酸安定剤例えばオルソ磷酸及びピロ磷酸安定剤の如きものを除去するに大いに効果的である。例えば、これは過酸化水素の分解に依存する或る型のロケットエンジン及び他の用途に使用される過酸化水素の場合である。尚同一の方法で過酸化水素から除去し得る他の酸は例えば、硫酸、硝酸、タングステン酸、有機スルホン酸等である。

特 許 請 求 の 範 囲

過酸化水素水溶液が重炭酸塩の形態に於ける陰イオン交換樹脂に接触せしめられることを特徴とする酸を含有せざる過酸化水素水溶液の製造法。

附 記

1 陰イオン交換樹脂が第4級アンモニウム塩型であるこ

とを特徴とする特許請求の範囲に記載の方法。

2 過酸化水素の pH が3と8の間に維持されることを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記1に記載の方法。

3 過酸化水素の pH が4と6.5の間に維持されることを特徴とする前記2に記載の方法。

4 過酸化水素の pH が二酸化炭素により希望する範囲に維持されることを特徴とする前記2若しくは3に記載の方法。

5 温度が80℃以下に維持されることを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

6 温度が10℃と25℃の間に維持されることを特徴とする前記5に記載の方法。

7 過酸化水素溶液と樹脂の接触する時間が1/2と15分の間に維持されることを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

8 過酸化水素溶液が過酸化水素の50(重量)%以下を含有することを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

9 過酸化水素溶液が重炭酸塩の形状に於ける陰イオン交換樹脂粒子のベッドを通過せしめられることを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

10 過酸化水素溶液が二酸化炭素を含有する不活性気体の流体により樹脂ベッド上に分散せしめられることを特徴とする前記9に記載の方法。

11 脱酸せられるべき過酸化水素が酸不純物を0.01Nと0.1Nの間に於て含有することを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

12 脱酸せられるべき過酸化水素が有機化合物の酸化により得られることを特徴とする特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載の方法。

13 実質的に、本文中に於ける実施例に関し特に記載せられる如き方法。

14 特許請求の範囲若しくは前記附記のいずれかに記載する方法により脱酸せられた過酸化水素。